

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 30 46 412 A 1

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 30 46 412.1
10. 12. 80
10. 9. 81

51 Int. Cl. 3:
C 23 F 15/00

C 07 C 4/00
C 07 C 5/327
C 07 C 11/04
B 01 J 8/02
B 01 J 12/00
B 01 J 19/02

DE 30 46 412 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
13.12.79 JP P160810-79

71 Anmelder:
Toyo Engineering Corp., Tokyo, JP

74 Vertreter:
Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000
Frankfurt

72 Erfinder:
Konoki, Keizo, Tokyo, JP; Shinohara, Takanobu, Chiba, JP;
Shibata, Keiichi, Mobara, Chiba, JP

54 Verfahren zur Hochtemperaturbehandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Materialien

DE 30 46 412 A 1

10-10-80

3046412

Dr. rer. nat. Horst Schöler
PATENTANWALT

6000 Frankfurt/Main I, 8.12.1980
Kaiserstrasse 41 Dr.HS/kut
Telefon (0611) 23 55 55
Telex 04-16759 mapat d
Postcheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.
T/2174

Anmelder: Toyo Engineering Corporation
No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Patentansprüche

1.

Verfahren zur Behandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Materials bei Temperaturen von 500°C oder mehr in einer Anlage, die aus einem nickelhaltigen wärmebeständigen Stahl hergestellt ist, wobei das kohlenwasserstoffhaltige Material aus der Gruppe, bestehend aus einem Kohlenwasserstoff, einer Mischung aus einem Kohlenwasserstoff und wenigstens einem aus Dampf und einem sauerstoffhaltigen Gas ausgewählten Glied und einer Mischung aus einem Kohlenwasserstoff und wenigstens einem aus Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Olefin ausgewählten Glied, ausgewählt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Anlage, die dem kohlenwasserstoffhaltigen Material ausgesetzt sind, mit

- (a) einem Glied, ausgewählt aus Titan, Kobalt, Chrom, Eisen und Legierungen derselben;
- (b) einem Glied, ausgewählt aus Titan, Kobalt, Chrom, Eisen und Legierungen derselben, die Aluminium oder Aluminium und Silizium enthalten;
- (c) einem Stahl, der kein Nickel enthält;
- (d) einem legierten Stahl, der Aluminium oder Aluminium und Silizium enthält und kein Nickel enthält;

130037/0668

ORIGINAL INSPECTED

10 10 80

3046412

- 2 -

- (e) einem Glied, ausgewählt aus Legierungen von Titan und Niob und Legierungen von Kupfer und Chrom, oder
- (f) einem Glied, ausgewählt aus Aluminiumoxyd, Titandioxyd, Siliziumoxyd, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Bornitrid und Chromoxyd, beschichtet oder bedeckt werden.

2. Verfahren zum Umsetzen eines Kohlenwasserstoffes mit Dampf und/oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei hohem Druck in einem Reaktor, der aus einem nickelhaltigen wärmebeständigen Stahl hergestellt ist, um eine gasförmige Mischung, die Wasserstoff und Kohlenmonoxyd enthält, herzustellen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Oberflächen des Reaktors, die dem Kohlenwasserstoff ausgesetzt werden, mit

- (a) einem Glied, ausgewählt aus Titan, Kobalt, Chrom, Eisen und Legierungen derselben;
- (b) einem Glied, ausgewählt aus Titan, Kobalt, Chrom, Eisen und Legierungen derselben, die Aluminium oder Aluminium und Silizium enthalten;
- (c) einem Stahl, der kein Nickel enthält;
- (d) einem legierten Stahl, der Aluminium oder Aluminium und Silizium enthält und kein Nickel enthält;
- (e) einem Glied, ausgewählt aus Legierungen von Titan und Niob und Legierungen von Kupfer und Chrom, oder
- (f) einem Glied, ausgewählt aus Aluminiumoxyd, Titandioxyd, Siliziumoxyd, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Bornitrid und Chromoxyd, beschichtet werden.

130037/0668

10-10-80

3046412

- 3 -

3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die Oberflächen des
Reaktors, die dem Kohlenwasserstoff ausgesetzt
werden, mit einem Glied, ausgewählt aus Chrom,
einer Titan-Niob-Legierung und einer Kupfer-Chrom-
Legierung, beschichtet werden.

130037/0668

10.12.80

3046412

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

- 4 -

6000 Frankfurt/Main 1, 8.12.1980
Kaiserstrasse 41 Dr. HS/ki
Telefon (0611) 235555
Telex 04-16759 mapot d
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.
T/2174

beanspruchte Priorität: 13. Dezember 1979, Japan,
Patentanmeldung No. 160810/1979

Anmelder : TOYO ENGINEERING CORPORATION
No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japan

Verfahren zur
Hochtemperaturbehandlung von kohlenwasserstoff-
haltigen Materialien.

Die Erfindung betrifft Verbesserungen in einem Verfahren, bei dem ein Kohlenwasserstoff, eine Mischung aus einem Kohlenwasserstoff und Dampf und/oder einem sauerstoffhaltigen Gas oder eine Mischung aus einem Kohlenwasserstoff und wenigstens einem aus Wasserstoff, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd ausgewählten Glied einer chemischen Reaktion wie z.B. dem thermischen Cracken, dem Dampfreformieren, partieller Oxidation usw. oder anderen Hochtemperaturbehandlungen unterworfen wird. Derartige Materialien, die behandelt werden sollen, werden im folgenden einfach als kohlenwasserstoffhaltige Materialien bezeichnet.

130037/0668

130037/0668

3046412

-5-

- 2 -

Heutzutage werden Äthylen, Wasserstoff oder eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenstoffoxyden im großen Maßstab erzeugt, indem ein kohlenwasserstoffhaltiges Material dem thermischen Cracken, Dampfreformieren und/oder teilweiser Oxidation bei hoher Temperatur und hohem Druck in Anwesenheit oder in Abwesenheit eines Katalysators unterworfen wird. Während derartiger chemischer Reaktionen und vor oder nach diesen wird das zu behandelnde kohlenwasserstoffhaltige Material hoher Temperatur ausgesetzt. Dabei unterliegt seine Kohlenwasserstoffkomponente thermischer Zersetzung, die zu einer Ablagerung von festem Kohlenstoff führt. Da dieser feste Kohlenstoff dazu neigt, sich auf den Oberflächen des Reaktors und anderer Anlagen anzusammeln, die dem heißen Gas ausgesetzt sind, ist es notwendig, das Produktionssystem abzuschalten und den abgelagerten festen Kohlenstoff zu entfernen, damit seine Ansammlung verringert wird.

In den meisten Fällen werden als Baumaterial für die Anlage, in der kohlenwasserstoffhaltiges Material bei hoher Temperatur verarbeitet wird, nickelhaltige Stähle verwendet, die selbst unter derartigen Hochtemperaturbedingungen ausreichende Festigkeit beibehalten. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden, daß die oben beschriebene Ablagerung von festem Kohlenstoff durch die katalytische Wirkung des in diesen Stählen enthaltenen Nickels beschleunigt wird.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Verarbeiten eines kohlenwasserstoffhaltigen Materials bei hoher Temperatur zu schaffen, bei dem keine Kohlenstoffablagerung bis zu einem merklichen Grad verursacht wird.

Es ist auch Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren für die Hochtemperaturbehandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Materi-

130037/0668

10.10.60

3046412

- 6 -

- 3 -

als zu schaffen, bei dem verhindert wird, daß die aus einem nickelhaltigen metallischen Material hergestellte Anlage, die zum Verarbeiten des kohlenwasserstoffhaltigen Materials bei hoher Temperatur verwendet wird, aufgrund des Auftretens von Aufkohlung brüchig wird.

Diese Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden durch Schaffung eines Verfahrens zum Behandeln eines kohlenwasserstoffhaltigen Materials bei Temperaturen von 500°C oder mehr in einer aus einem nickelhaltigen wärmebeständigen Stahl hergestellten Vorrichtung, wobei das kohlenwasserstoffhaltige Material aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Kohlenwasserstoff, einer Mischung aus einem Kohlenwasserstoff und wenigstens einem aus Dampf und einem sauerstoffhaltigen Gas ausgewählten Glied und einer Mischung aus einem Kohlenwasserstoff und wenigstens einem aus Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Olefinen ausgewählten Glied besteht, mit der Verbesserung gelöst, daß es das Bedecken der Oberflächen der Anlage, die dem kohlenwasserstoffhaltigen Material ausgesetzt sind, mit

- (a) einem Glied, das aus Titan, Kobalt, Chrom, Eisen und Legierungen derselben ausgewählt ist,
- (b) einem Glied, das aus Titan, Kobalt, Chrom, Eisen und Legierungen derselben, die Aluminium oder Aluminium und Silizium enthalten, ausgewählt ist,
- (c) einem Stahl, der kein Nickel enthält,
- (d) einem legierten Stahl, der Aluminium oder Aluminium und Silizium und kein Nickel enthält,
- (e) einem Glied, das aus Legierungen von Titan und Niob und Legierungen von Kupfer und Chrom ausgewählt ist, oder
- (f) einem Glied, das aus Aluminiumoxyd, Titandioxyd, Siliziumoxyd, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Bornitrid und Chromoxyd ausgewählt ist, umfaßt.

130037/0668

10-10-60

3046412

4.

- 4 -

Bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung kann irgendeines der Beschichtungsmaterialien, die zu den vorstehend angegebenen Kategorien (a) bis (f) gehören, verwendet werden, um die Oberflächen der Anlage zu beschichten, die dem zu behandelnden kohlenwasserstoffhaltigen Material ausgesetzt sind. Diese Beschichtungsmaterialien werden im folgenden näher erläutert.

Unter den metallischen Materialien, die zu der Kategorie (a) gehören, sind typische Beispiele für die Legierungen von Eisen und Chrom eine Eisen-Chrom-Legierung, die 17 bis 19 Gew.-% Chrom und 0,3 Gew.-% Kohlenstoff enthält, und eine Eisen-Chrom-Legierung, die 26 bis 28 Gew.-% Chrom und 0,1 Gew.-% Kohlenstoff enthält.

Typische Beispiele für die Legierungen, die zu der Kategorie (b) gehören, sind eine Titan-Aluminium-Legierung, die 6 Gew.-% Al enthält, und eine Ti-Al-Zr-V-Legierung, die 6 Gew.-% Aluminium, 4 Gew.-% Zirkon und 1 Gew.-% Vanadium enthält.

Ein typisches Beispiel für die Legierungen, die zu der Kategorie (d) gehören, ist eine Fe-Cr-Al-Si-Legierung, die 23 Gew.-% Chrom, 1,5 Gew.-% Aluminium und 1,5 Gew.-% Silizium enthält.

Die Legierungen von Titan und Niob, die zu der Kategorie (e) gehören, können aus 91 bis 99 Gew.-% Titan, 1 bis 3 Gew.-% Niob und 0 bis 2 Gew.-% jeweils von anderen Bestandteilen wie Zirkon, Aluminium und Tantal bestehen. Die Legierungen von Kupfer und Chrom, die zu der Kategorie (e) gehören, können aus 95 bis 99 Gew.-% Kupfer, 1 bis 3 Gew.-% Chrom und 0 bis 2 Gew.-% anderen Bestandteilen wie beispielsweise Beryllium bestehen.

130037/0668

10 10 30

3046412

-8-

- 5 -

Dem Verfahren, durch das die Oberflächen der Anlage, die dem kohlenwasserstoffhaltigen Material ausgesetzt sind, mit einem metallischen Material, das zu einer der vorstehend aufgezählten Kategorien (a) bis (e) gehört, beschichtet oder bedeckt werden, wird keine spezielle Beschränkung auferlegt. Diese Beschichtung wird jedoch üblicherweise durch das sogenannte Gießverfahren, bei dem eine Schmelze aus dem metallischen Material über die zu bedeckenden Oberflächen aus dem Baumaterial gegossen wird, das vorher zu Rohren, Platten oder anderen Formkörpern ausgeformt worden ist; durch das Verfahren, bei dem ein Mittel zur Erzeugung hoher Temperaturen wie ein Acetylenbrenner, ein elektrischer Bogen usw. verwendet wird, um zu bewirken, daß eine Schmelze aus dem metallischen Material an den zu bedeckenden Oberflächen des Baumaterials haften bleibt; durch das Verfahren, bei dem eine Schmelze aus dem metallischen Material auf die zu bedeckenden Oberflächen aus dem Baumaterial gesprüht wird und auf ihnen abgelagert wird, wie beispielsweise durch das Flamsprühverfahren oder das Plasmastrahlverfahren; durch das chemische Dampfablagerungsverfahren, bei dem ein Dampf aus einer metallischen Verbindung mit den zu beschichtenden Oberflächen aus dem Baumaterial in Kontakt gebracht und einer chemischen Reaktion unterworfen wird, um das Metall darauf abzulagern; durch das physikalische Dampfablagerungsverfahren, bei dem ein Dampf aus einem Metall oder seiner Verbindung in einem Hochvakuum ionisiert wird und den entstehenden Ionen in einem elektrischen Feld kinetische Energie verliehen wird und diese Ionen dann in einen Plasmaraum oder einen anderen Raum eingeführt werden, wo sie direkt auf den zu beschichtenden Oberflächen aus dem Baumaterial niedergeschlagen werden oder einer chemischen Reaktion unterworfen werden, um das Metall auf den Oberflächen abzulagern; oder durch das sogenannte Plattierungsverfahren, bei dem Rohre, Platten oder andere Formkörper getrennt aus dem metallischen Material hergestellt und an die zu bedeckenden Oberflächen des vorher ausgeformten Baumaterials durch Anwendung von Druck gebunden werden, durchgeführt.

130037/0668

130037
9
- 6 -

3046412

Wenn die Formkörper, die mit einem metallischen Material, das zu einer der vorgenannten Kategorien (a) bis (e) gehört, beschichtet sind, bei einer hohen Temperatur verwendet werden, tritt ein geringer Grad einer Zwischendiffusion oder des Mischens von Bestandteilen zwischen dem nickelhaltigen Baumaterial und dem Beschichtungsmaterial auf. Es ist daher wünschenswert, daß das Beschichtungsmaterial eine Dicke von nicht weniger als 100 µm aufweist, damit es langzeitigen Gebrauch aushält. Das entstehende geformte und beschichtete Baumaterial kann weiterhin dem Biegen, der Rohraufweitung, dem Schweißen und anderen Verarbeitungen unterworfen werden, um eine Anlage oder Teile davon mit gewünschten Formen herzustellen. Wenn das Baumaterial jedoch in Form von Gußstücken vorliegt, ist es wünschenswert, das beschichtete Baumaterial nicht mehr dem Biegen, der Rohraufweitung oder anderer Verarbeitungsverfahren zu unterwerfen.

Das Verfahren zum Beschichten des Baumaterials mit einem nicht-metallischen Material, das zu der vorher genannten Kategorie (f) gehört, hängt von der Art des nicht-metallischen Materials ab.

(A) Wenn das nicht-metallische Material ein Oxyd ist, kann die Beschichtung durch das sogenannte Sprühverfahren durchgeführt werden, bei dem das Oxyd geschmolzen wird und auf die zu beschichtenden Oberflächen aus dem Baumaterial z.B. im Flammgesprühverfahren oder im Plasmastrahlverfahren aufgesprüht wird; oder die Beschichtung wird durch das sogenannte Backverfahren durchgeführt, bei dem eine Suspension aus dem Oxyd auf die zu beschichtenden Oberflächen aus dem Baumaterial aufgebracht wird und dann bei hoher Temperatur gebacken wird. Im letzteren Falle ist es jedoch wünschenswert, das Oxyd in Kombination mit einer Mischung auszuheizen, die aus variierenden Anteilen von Oxyden besteht, die aus Siliziumoxyd, Aluminiumoxyd, Boroxyd, Kalziumoxyd, Zinkoxyd, Bariumoxyd, Zirkonoxyd und dergleichen ausgewählt sind, und zwar zu dem Zweck, die Schmelztemperatur des Oxyds auf einen Wert

130037/0668

10 12 30
- 18 -

3046412

zu reduzieren, der niedriger als der des Baumaterials ist, und dadurch Schmelzen oder Veränderung des Baumaterials zu verhindern. Trotzdem ist die Temperatur, bei der das durch dieses Backverfahren erhaltene beschichtete Baumaterial verwendet werden kann, auf die Schmelztemperatur der Abdekungsschicht begrenzt.

(B) Wenn das nicht-metallische Material Siliziumkarbid, Siliziumnitrid oder Bornitrid ist, kann das Beschichten durch ein Verfahren durchgeführt werden, bei dem eine Schmelze oder eine Lösung von einer Verbindung, die Silizium-an-Kohlenstoff-, Stickstoff-an-Bor- oder Stickstoff-an-Silizium-Bindungen enthält, auf die zu beschichtenden Oberflächen aus dem Baumaterial aufgebracht wird und dann einer chemischen Reaktion in Luft oder in einem inerten Gas bei hoher Temperatur unterworfen wird, um die gewünschte Verbindung darauf abzulagern; oder sie kann durch das oben beschriebene Sprühverfahren, bei dem ein Pulver oder ein Stab aus Siliziumkarbid, Bornitrid oder Siliziumnitrid geschmolzen wird und auf die zu beschichtenden Oberflächen aus dem Baumaterial nach dem Plasmastrahlverfahren gesprüht wird, oder durch das oben beschriebene chemische Dampfablagerungsverfahren oder durch das oben beschriebene physikalische Dampfablagerungsverfahren durchgeführt werden.

Wenn die zu beschichtenden Oberflächen aus dem Baumaterial entsprechend der Kategorie (f) beschichtet werden, kann das Baumaterial in Form von Rohren, Platten oder beliebiger anderer Formkörper wie in dem Fall der metallischen Materialien, die zu den vorstehend angegebenen Kategorien (a) bis (e) gehören, vorliegen. Wenn solch ein nicht-metallisches Material verwendet wird, ist eine Abdeckschicht mit einer Dicke von nicht weniger als 10 µm erforderlich. Vorteilhafterweise ist jedoch die Dicke der Abdeckschicht nicht größer als 1 Millimeter. Der Grund ist, wenn nämlich eine Anlage mit einer übermäßig dicken Abdeckschicht einem Erhitzungsverfahrensschritt oder dergleichen unterworfen wird, verrin-

130037/0668

gert die Abdeckschicht nicht nur den Gesamtkoeffizient des Wärmeübergangs, um den Wärmedurchfluss hierdurch zu beeinträchtigen, sondern sie neigt auch dazu, sich aufgrund der Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Baumaterial und dem Beschichtungsmaterial abzuspalten.

Unter den verschiedenen Formkörpern, die aus dem oben beschriebenen Baumaterial hergestellt und mit dem oben beschriebenen Beschichtungsmaterial beschichtet sind, sind insbesondere Rohre wichtig, da sie oft als Reaktoren, Wärmeaustauscher und dergleichen verwendet werden und sich daher sehr häufig die Situation ergibt, daß sie einem heißen kohlenwasserstoffhaltigen Material ausgesetzt werden. Daher kann es in Abhängigkeit von dem Durchflußweg, auf dem ein kohlenwasserstoffhaltiges Material durch einen Reaktor oder Wärmeaustauscher strömt, häufig notwendig sein, nicht nur eine Oberfläche des Rohres sondern beide Oberflächen des Rohres zu beschichten.

Es besteht keine besondere Beschränkung für den Kohlenwasserstoff, der bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung behandelt wird. Spezielle Beispiele für den Kohlenwasserstoff können von Kohlenwasserstoffen mit einer kleinen Anzahl Kohlenstoffatomen wie z.B. Methan, Äthan usw., bis zu Kohlenwasserstoffen mit einer großen Anzahl Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Schweröl, das als ein Destillat erhalten wird, indem reduziertes Rohöl der Vakuumdestillation unterworfen wird, reichen. Allgemein gesagt, besitzt der Kohlenwasserstoff, der bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung behandelt wird, ein atomares H/C-Verhältnis von 2,0 bis 4,0. Die vorliegende Erfindung ist insbesondere wirksam, wenn sie auf die Behandlung des vorstehend erwähnten Schweröls angewendet wird.

10 10 10

3046412

-12-

- 9 -

Der vorstehend beschriebene Kohlenwasserstoff kann allein in Form eines Gases oder einer Flüssigkeit verwendet werden. Alternativ dazu kann er in Mischung mit Dampf und/oder einem sauerstoffhaltigen Gas oder in Mischung mit Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und/oder Olefinen verwendet werden (sie können ein Produktgas darstellen, das durch Behandeln eines Kohlenwasserstoffes oder einer Mischung aus einem Kohlenwasserstoff und Dampf und/oder einem sauerstoffhaltigen Gas erhalten worden ist). Der Gehalt an Kohlenwasserstoff in solchen Mischungen liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 60 Gew.-%.

Der Ausdruck "behandeln", bedeutet, wie er hier verwendet wird, nicht nur, daß ein kohlenwasserstoffhaltiges Material einer chemischen Reaktion wie beispielsweise dem thermischen Cracken, dem Dampfreformieren, partieller Oxidation usw. unterworfen wird, sondern auch, daß ein Beschickungsstrom und ein Produktstrom vor und nach dieser chemischen Reaktion bearbeitet wird.

Bei der praktischen Durchführung der Erfindung wird das kohlenwasserstoffhaltige Material bei Temperaturen von 500°C oder mehr behandelt. Weiterhin wird diese Behandlung vorzugsweise bei einem Druck von 6 bis 100 kg/cm²G (etwa 7 bis 101 bar absolut) durchgeführt. Als Baumaterial für die Anlage zur Behandlung unter derartigen erschwerten Bedingungen werden nickelhaltige Materialien wie nickelhaltige wärmebeständige Stähle in den üblichen Fällen verwendet.

Entsprechend einem Grundzug der vorliegenden Erfindung können, wenn ein kohlenwasserstoffhaltiges Material bei Temperaturen von 500°C oder mehr behandelt wird und wenn es insbesondere einer chemischen Reaktion wie thermischem Cracken, Dampfreformieren, partieller Oxidation usw. in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Katalysators unterworfen wird, die Ablagerung und Ansammlung von festem Kohlenstoff auf den Oberflächen des Reaktors, der dem kohlenwasserstoffhaltigen

130037/0668

10 - 1000

3046412

- 13 -

- 40 -

Material ausgesetzt wird, merklich herabgesetzt werden. Wenn der abgelagerte und angesammelte feste Kohlenstoff belassen wird, wie er ist, behindert er den Durchgang eines Fluids, das den Kohlenwasserstoff enthält, und bewirkt einen Anstieg des Druckverlustes. Darüber hinaus bewirkt der abgelagerte und angesammelte feste Kohlenstoff in den Fällen, in denen es notwendig ist, die Reaktionswärme abzuführen oder zuzuführen, um die vorgenannte chemische Reaktion durchzuführen, auch einen merklichen Abfall des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten und macht es so schwierig, den Betrieb fortzuführen. Als Gegenmaßnahme ist es daher notwendig, das große System in regelmäßigen Abständen abzuschalten oder seinen Betrieb teilweise zu unterbrechen und den abgelagerten Kohlenstoff durch irgendwelche bekannten Mittel zu entfernen. Wenn die vorliegende Erfindung angewendet wird, kann die Häufigkeit dieser Kohlenstoffentfernung auf 2/3 weniger verringert werden, als es im herkömmlichen Fall notwendig war.

Ein anderer Grundzug der vorliegenden Erfindung ist, daß die Aufkohlung des nickelhaltigen Baumaterials stark herabgesetzt werden kann. Es ist gut bekannt, daß das sogenannte Aufkohlungsphänomen auftritt, wenn ein Kohlenstoffstahl oder ein legierter Stahl, der Nickel, Chrom, Eisen und dergleichen enthält, kohlenstoffhaltigen Substanzen wie Kohlenwasserstoffen, Kohlenstoffoxyden, usw. bei Temperaturen von 700°C oder mehr ausgesetzt wird. Das bedeutet, daß ihr Kohlenstoffbestandteil in die Mikrostruktur des Stahles eindringt und eindiffundiert und dadurch seine Festigkeit bis zu solch einem Grad herabsetzt, daß der Stahl nicht länger für den Einsatzzweck geeignet ist. Es wird angenommen, daß solch eine Aufkohlung nicht nur auf das Eindringen und Diffundieren des abgelagerten Kohlenstoffes in die Mikrostruktur des Stahles zurückzuführen ist sondern auch der Anwesenheit einer gasförmigen kohlenstoffhaltigen Substanz zuzuschreiben ist. Auf diese Weise macht es die Erfindung möglich, die Arbeitszeit oder Lebensdauer von Formteilen wie

130037/0668

3046412

-14-

- 44 -

Reaktorrohren, Leitungen usw. zu verlängern, die sonst in Intervallen von 2 bis 3 Jahren hätten ersetzt werden müssen.

Die vorliegende Erfindung entfaltet merkliche Wirkungen, wenn sie auf Teile, Formstücke oder Anlagen, die aus einem nickelhaltigen wärmebeständigen Stahl hergestellt sind und bei Temperaturen von 500°C oder mehr eingesetzt werden, und speziell auf deren Oberflächen, die einem Strom aus kohlenwasserstoffhaltigem Material ausgesetzt sind, angewendet wird. Obgleich diese Teile, Formstücke und Anlagen irgendwelche beliebigen gewünschten Formen aufweisen können, ist die Erfindung insbesondere für röhrenförmige Teile, die als Reaktoren verwendet werden, wichtig. Der Grund hierfür ist, daß der Strom aus kohlenwasserstoffhaltigem Material in dem Reaktor üblicherweise eine maximale Temperatur erreicht, die Ablagerung von Kohlenstoff am ehesten dort auftritt, was auf die Notwendigkeit des Entfernens oder Zuführens eines hohen Betrages der Reaktionswärme zurückzuführen ist, und die Verringerung des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten, hervorgerufen durch den abgelagerten Kohlenstoff, zu den größten Schwierigkeiten führt.

Die vorliegende Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Diese Beispiele sollen jedoch den Umfang der Erfindung nicht einschränken.

Beispiel

Äthan wurde dem Dampfcracken in Reaktorrohren mit einem inneren Durchmesser von 27 mm und einer Länge von 800 mm unterworfen. Diese Reaktorrohre waren aus einem nickelhaltigen Stahl (Fe-20% Ni-25%-Legierung) hergestellt, und ihre innere Oberfläche war mit den jeweiligen in Tabelle 1 angegebenen Beschichtungsmaterialien bedeckt. Das Verhältnis von Äthan zu Dampf betrug 7:3, und das Reaktorrohr wurde durch externe Heizung auf einer Temperatur von 700°C oder 1100°C gehalten. Nachdem der Betrieb 10 Stunden lang bei

130037/0668

einem Druck von $1 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ (etwa 2 bar absolut) und einer Zuführungsrate von $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ fortgesetzt worden war, wurden die Bedingungen der Kohlenstoffablagerung auf der inneren Oberfläche des Reaktorrohres untersucht. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beschichtungsmaterial auf der inneren Oberfläche von Reaktorrohren und Bedingungen der Kohlenstoffablagerung.

Testrohr No.	Beschichtungsmaterial auf der inneren Rohroberfläche	Test-Temperatur °C	Zustand der Kohlenstoffablagerung auf der inneren Rohroberfläche	
			abgelagerte Menge ($\text{mg/cm}^2/10\text{h}$)	Form
1	Chrom	1000	1,0	dünner Belag
2	Fe-28%Cr-Leg.	1000	2,1	dünner Belag
3	Ti-6%Al-Legierung	700	0,3	rußartig
4	Fe-23%Cr-1,5%Al-1,5%Si-Legierung	1000	2,1	dünner Belag
5	Ti-2%Nb-Legierung	700	0,3	rußartig
6	Cu-1%Cr-Legierung	700	<0,1	rußartig
7	Aluminiumoxyd	1000	2,0	dünner Belag
8	Titandioxyd	1000	1,4	dünner Belag
9	Siliziumoxyd	1000	1,6	dünner Belag
10	Siliziumkarbid	1000	1,2	dünner Belag
11	Siliziumnitrid	1000	1,4	dünner Belag
12	Bornitrid	1000	1,4	dünner Belag
13	Chromoxyd	1000	1,0	dünner Belag
14	Keine	1000	3,4	dünner Belag

3046412

-16-

Wie aus den in Tabelle 1 angegebenen Daten ersichtlich ist, wurde ein merklicher Grad der Kohlenstoffablagerung auf der unbedeckten inneren Oberfläche eines Rohres, das aus einem nickelhaltigen Stahl hergestellt war, auch in dem Falle des Dampfcrackens von Äthan, das ein leichter Kohlenwasserstoff ist, beobachtet. Diese Kohlenstoffablagerung wurde in einem wesentlichen Maße gesenkt, indem diese Oberfläche mit einem nickelfreien metallischen oder nicht-metallischen Material bedeckt wurde. Unter anderem wurde gefunden, daß Chrom, eine Titan-Niob-Legierung und eine Kupfer-Chrom-Legierung besonders hervorragende Beschichtungsmaterialien waren.

130037/0668

3046412

-17-

Zusammenfassung

Behandlung eines kohlenwasserstoffhaltigen Materials bei Temperaturen von 500°C oder höher in einer Anlage, die aus einem nickelhaltigen wärmebeständigen Stahl hergestellt ist, wobei die Oberflächen der Anlage, die dem kohlenwasserstoffhaltigen Material ausgesetzt sind, mit einem Material, das aus nickelfreien Metallen, nickelfreien Legierungen, nickelfreien Oxyden oder Nitriden und Siliziumkarbiden ausgewählt ist, beschichtet oder abgedeckt^{werden}, wodurch die Ablagerung von Kohlenstoff auf diesen Oberflächen verhindert wird.

130037/0668